

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN02/00047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10L1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC(7):C10L1/10,C10L1/12,C10L1/14,C10L1/18,C10L1/22,C10L1/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI(Derwent), CNPAT(CN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1228802A(TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION SA,GAMLEN IND SA) 05.Sep.1999(05.09.99),see entire document	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16.May 1999 (16.05.99)

Date of mailing of the international search report
23 MAY 2002

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Jing Dewu

Telephone No. 61-01-62093059



[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97197459.4

C10L 1/18

C10L 1/24 C10L 1/14

C10L 10/02 C07F 15/02

C07F 15/04 C07F 15/06

C07F 13/00

[43]公开日 1999年9月15日

[11]公开号 CN 1228802A

[22]申请日 97.7.23 [21]申请号 97197459.4

[30]优先权

[32]96.7.29 [33]FR [31]96/09517

[86]国际申请 PCI/FR97/01369 97.7.23

[87]国际公布 WO98/04655 法 98.2.5

[85]进入国家阶段日期 99.2.25

[71]申请人 多塔乐精制销售有限公司

地址 法国普特奥克斯

共同申请人 盖姆兰工业有限公司

[72]发明人 C·冯丹耐斯提 J·佩罗特

G·布里塞特

G·布里阿德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 含有至少三种金属的混合有机金属组合物
及其作为燃料添加剂的应用

[57]摘要

公开了含有至少三种金属(M1、M2 和 M3)的组合物,第一种金属(M1)包括至少一种属于铁族或锰族的金属,优选选自铁、锰、钴或镍;第二种金属(M2)包括至少一种属于稀土族的金属,优选选自铈、镧、钕或镨;第三种金属(M3)选自碱金属或碱土金属族,优选选自钡、锶、钙或锂。金属 M3/M2 质量含量比值(R)大于 0.15,优选大于 1.5。

ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1. 混合有机金属组合物, 其特征在于含有至少三种金属 M1、M2 和 M3 的有机酸盐,

—第一种金属 M1 包括至少一种属于铁族或锰族的金属, 优选选自铁、锰、钴或镍,

—第二种金属 M2 包括至少一种属于稀土族的金属, 优选选自铈、镧、钕或镨,

—第三种金属 M3 选自碱金属或碱土金属族, 优选选自钡、锶、钙或锂。

其特征还在于金属 M3/M2 质量含量比值 R 大于 0.15, 优选大于 1.5。

2. 按照权利要求 1 的组合物, 其特征在于元素 M1 是铁。

3. 按照权利要求 1 或 2 中之一的组合物, 其特征在于元素 M2 是铈。

4. 按照权利要求 1-3 中之一的组合物, 其特征在于元素 M3 是钙。

5. 按照权利要求 1-4 中之一的组合物, 其特征在于相对于金属的总重含有至少 30% 重量金属 M1 和至少 10% 重量金属 M2。

6. 按照权利要求 1-5 中之一的组合物, 其特征在于有机酸选自具有多于 7 个碳原子的脂肪酸。

7. 按照权利要求 6 的组合物, 其特征在于所述有机酸的盐是烷酸、芳基酸或烷基芳基磺酸或具有含有多于 8 个碳原子的烷基芳基链的羧酸盐。

8. 按照权利要求 1-7 中之一的组合物, 其特征在于所述有机酸的盐在有机溶剂中, 优选芳香类有机溶剂中被稀释。

9. 按照权利要求 8 的组合物, 其特征在于有机溶剂中芳香分子的含量大于 50% 重量, 优选大于 80% 重量。

10. 权利要求 1-9 中之一的组合物作为燃料或烃类燃料的添加剂的应用。

11. 按照权利要求 10 的应用, 其特征在于在燃料或烃类燃料中使用的该组合物中, 加入金属总浓度高于 10ppm, 优选高于 40ppm。

说明书

含有至少三种金属的混合有机金属组合物 及其作为燃料添加剂的应用

本发明涉及含有至少三种金属的混合有机金属组合物，这些金属分别属于锰或铁族、稀土族以及碱金属或碱土金属族。该发明还涉及此有机金属组合物作为燃烧添加剂用于燃料或烃类液体碳氢燃料如燃料油或汽油的应用。

众所周知，使用有机酸的有机金属配位盐或有机酸的有机准金属配位盐作为烃类液体燃料的燃烧添加剂，用于比如促进或改善这些燃料的燃烧。这类添加剂由比如由有机酸（具有多于7个碳原子的脂肪酸）和铁（请见FR-A-2,172,797）、或锰（请见FR-A-2,486,083）或稀土金属，特别是铈（请见FR-A-2,359,192）得到的配位盐组成。本申请人还提出过含有铁和铈的混合燃烧添加剂（请见EP-A-112,219）。

这些添加剂对于尤其是燃料油燃烧的作用机理属于公知内容：在添加剂中所含有的金属氧化物吸附在存在于燃料油中的沥青上面，这些金属氧化物对这些沥青的燃烧具有催化作用，因此它们减少了在燃烧过程中释放出的固体未完全燃烧物的数量。

但是，使用以稀土为主要成分的化合物是很昂贵的，因为这些化合物很稀有。所以为了降低费用，本申请人还研究和测试了许多其它有机金属化合物以便作为替代物使用，但是未取得显著成效。

然而，完全意外地发现，通过添加第三种碱金属和/或碱土金属不仅可以明显地减少稀土的含量，而且可以改善这些添加剂的质量。

因此本申请人以出人意料的方式证实，在铁和铈中添加第三种元素，不仅改善了与环境有关的燃烧质量，而且还降低了添加剂的成本，特别是在城市的环境下，燃烧质量受到越来越严格的法规约束。

因此，本发明的目标是提出一种含有至少三种金属的混合有机金属组合物，在同样的金属总含量下，其作为燃烧助剂的效能至少与铁盐和

稀土盐的混合物一样，由于减少了稀土金属的含量，与同样的盐相比，其成本明显地下降。

因此本发明涉及混合有机金属组合物，其特征在于它含有至少三种金属 M1、M2 和 M3 的有机酸盐，

—第一种金属 M1 包括至少一种属于铁族或锰族的金属，优选选自铁、锰、钴或镍，

—第二种金属 M2 包括至少一种属于稀土族的金属，优选选自铈、镧、钕或镨，

—第三种金属 M3 选自碱金属或碱土金属族，优选选自钡、锶、钙或锂。

其特征还在于金属 M3/M2 质量含量比值 R 大于 0.15，优选大于 1.5。

实际上已经证实，在该组合物中加入属于碱金属或碱土金属族的第三种元素，一方面可以令人意外地降低添加剂中稀土金属的含量，另一方面可以降低含有所述组合物作为添加剂的燃料油燃烧过程中产生的固体未完全燃烧物的含量。再者，在该组合物金属总含量相同的条件下，在此组合物中使用钙可以相应地减少必须的稀土金属数量，因此降低了添加剂的成本。

就本发明的目的及本说明的后续部分而言，作为选自铁或锰族的金属 M1，因为铁的成本低，所以它是优选的。可以单独使用铁，或者与锰、钴或镍一起使用。

同样，稀土族的金属 M2 优选为铈，它可以单独使用，或者与镧、钕或镨一起使用。

作为属于碱金属或碱土金属的金属 M3，优选的元素是钙，它可以单独使用，或者与锂、锶或钡一起使用。

可以按照在先有技术中，具体如本申请人提交的欧洲专利 EP-B-112,219 中叙述的方法，制备铁或锰族和稀土族有机金属衍生物，这样就得到明显超过正常化学计量的金属浓度很高的溶液。

可以由水溶性盐、氧化物或氢氧化物和优选含有多于 7 个碳原子的脂肪酸制备含钙的溶液。也可以使用其它的有机酸如烷酸、芳基酸或烷

基芳基磺酸，以及具有优选含有多于 8 个碳原子的烷基芳基链的羧酸。

然后将这些溶液，特别是铁、铈和钙的溶液在优选为芳香族溶剂并且其中芳香化合物含量高于 50%，更优选高于 80% 的有机溶剂混合，就可以得到最终的组合物。在环境温度下，得到的产物是稳定的液体，因而易于使用。

本发明组合物的铁或锰族金属 M1 的含量相对于金属总量优选高于或等于 30%（重量），稀土金属 M2 的含量高于或等于 10%（重量），属于碱金属或碱土金属族的金属 M3 的含量通过金属 M3 和 M2 的质量比 R 直接与稀土金属 M2 的含量有关，该 R 值应该高于 0.15，优选高于 1.5。

这些组合物可以溶解于烃类，因此可以以适当的比例加入到液体烃类燃料中，比如重的、轻的或家用的重油燃料油，以及汽油，所述的这些燃料中含有 10-100ppm 的添加金属，优选 40-100ppm。

在燃料中使用上述含量的添加剂，能够降低固体未完全燃烧物的排放，因此遵守了现行的法规。还能够使加热装置在比传统条件下以更少过剩的空气进行操作。这样三金属添加剂间接地减少了氮氧化物的排放。

通过如下因素改善了燃烧装置的工作效率：

- 在更少空气过剩的条件下操作；
- 降低了由于固体未完全燃烧物形成的烟气损失；
- 减少了交换表面的污垢。

最后，由于有更大的烟囱通刷、清扫操作空间，特别是通过比如除尘器俘获烟灰，能够最大限度地降低经营成本。

下面的实施例用来说明本发明，而不对其构成限制。

在这些实施例中，可以参照附图，图 1 和图 2 为用于说明在这些实施例中叙述的条件下进行试验所得结果的曲线。

实施例

使用同样的液体燃料相继供应锅炉使用，第一个实验（实验 A）未

使用添加剂，然后加入在以本申请人的名义提交的专利 EP-B-112,219 中叙述的含有至少两种金属（铁和铈）的组合物（实验 B），最后加入本发明的三金属添加剂（实验 C）。

借助于处在加热器附近的计量泵向液体燃料中加入添加剂。在燃料中加入的添加剂的数量，使得在该燃料中所述添加剂所携带的金属总含量为 40ppm（该添加剂与燃料总重量之比）。

每次实验都在三种空气过量水平下进行，这三种水平是在烟中氧的含量从大约 3% 至大约 1.5%。

锅炉是烟气-热水管型锅炉，具有如下的特性：

—额定功率：7000th/h；

—燃烧室直径：1200mm；

—燃烧室长度：4920mm；

—喷嘴：正常燃料流量：550Kg/h，扩散角 70 °C，采用 6×10^5 Pa（6 巴）的压缩空气进行雾化。

每次实验使用的液体燃料是重燃料油，其基本物理化学特性汇总于表 1 中。在此表中，百分比是重量百分数。

表 1. 燃料油的特性

特性	标准/方法	单位	结果
15 ℃ 下的密度	NF T 60-172 ASTM D4052	Kg/m ³	1018.4
50 ℃ 下的粘度	NF T 60-100 ASTM D445	mm ² /s	527.88
100 ℃ 下的粘度	NF T 60-100 ASTM D445	mm ² /s	39.09
碳		%	84.45
基耶达尔氮	ASTM D3228	%	0.44
氢		%	9.81
硫		%	2.72
测量的高热值		MJ/kg	41.84
计算的低热值		MJ/kg	39.76
沥青	NT T 60-115 IP 143	%	7.6
康拉逊残碳值	ASTM D4530	%	14.4
灰份	NF M 07-045 EN ISO 6245	%	0.039
不溶物	NF M 07-063	ppm	250
金属总量	雾化排放	ppm	240

对于三次实验，操作条件基本一样，汇总于表 2 中。

表 2. 操作条件

特性	实验 A (无添加剂)			实验 B (双金属添加剂)			实验 C (三金属添加剂)		
添加剂中金属的总浓度 (相对于燃料的 ppm)	0			40			40		
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
总氧 (%)	3.1	2.2	1.4	3.4	2.4	1.7	3.0	2.1	1.4
燃料油流量 (kg/h)	516	515	514	504	516	510	515	510	512
燃料油压力 (10^5Pa)	8.0	7.9	8.0	7.8	7.8	7.8	7.8	7.7	7.9
燃料油温度 ($^{\circ}\text{C}$)	74	74	75	75	74	75	75	75	75
燃料油粘度 (mm^2/s)	125	120	120	120	125	120	120	120	120
雾化空气压力 (10^5Pa)	6.2	6.2	6.0	6.0	5.9	6.1	6.1	6	6.1
雾化空气温度 ($^{\circ}\text{C}$)	23	23	23	25	25	25	23	24	24

对于每次实验和对于燃烧的三个空气过量值中的每一个，进行等动力取样，测定燃烧过程中产生的固体未完全燃烧物的重量，以及分析燃烧气体。为了达到测量的需要，在大约 5m 高度的稳定流动区的烟囱中提取未完全燃烧物的样品。

在开始注入两种添加剂的每一种以后至少一个小时，进行这些测量和分析，在每次实验之间，向锅炉中通入不含添加剂的燃料至少 1 小时。

测量和分析的结果汇总于表 3 中。

表 3 未完全燃烧物测量结果和燃烧气体分析数据

	实验 A (无添加剂)			实验 B (双金属添加剂)			实验 C (三金属添加剂)		
添加剂中金属的总浓度(相对于燃料的 ppm)	0			40			40		
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
总氧 (%)	3.2	2.2	1.4	3.5	2.5	1.7	3.0	2.1	1.4
固体未完全燃烧物 (3%氧, mg/Nm ³)	129	234	348	88	144	247	90	152	245
计算的 CO ₂ (%)	13.3	14.1	14.7	13.2	13.9	14.5	13.5	14.1	14.8
CO (ppm)	3	5	13	2	—	—	0	0	7
NO _x (ppm)	352	333	314	342	335	313	345	329	313
NO _x (3%氧, mg/Nm ³)	746	658	600	750	674	603	719	653	593

附图的图 1 表示在三次实验中每次产生的固体未完全燃烧物 (3% 氧, mg/Nm³) 随着燃烧氧含量 (%) 改变制成的变化曲线。

同样, 图 2 表示测量到的氮氧化物 (3% 氧, mg/Nm³) 随着燃烧过程中形成的未完全燃烧物的变化制作的曲线。

在图 1 上可以看到, 在一定的氧含量下, 在燃烧的燃料油中有添加剂存在, 使得明显地降低了在所述燃烧过程中产生的未完全燃烧物的数量。

在燃料油中具有 40ppm 本发明的三金属添加剂 (实验 C), 使得:

—当烟气中的氧含量在 1.5% 至 3.0% 之间显著地变化时, 与没有添加剂的同样燃料油 (实验 A) 相比, 固体未完全燃烧物生成量降低大约 30% 至大约 35%。对于双金属添加剂 (实验 B), 此降低值为大约 20%。

—使用其组成如 EP-B-112,219 所述的双金属添加剂可将操作性能提高大约 50%。

此外, 在图 1 上可以看到, 在预期的固体未完全燃烧物数量相同的

情况下，有三金属添加剂存在使得能够用更少过量的空气进行锅炉的操作。

在燃烧时产生的氮氧化物的数量正比于所述燃烧空气的过量数量，本发明的三金属添加剂，能够间接地降低在添加了本发明的组合物的燃料油燃烧时产生的氮氧化物的数量。

正是由图 2 的显示可以得出结论，对于同样的固体未完全燃烧物含量，与同样的不添加添加剂的燃料油燃烧过程相比，使用三金属添加剂（实验 C）可以降低氮氧化物的排放量大约 10%。

再有，无须借助成本高的方式也不必受到复杂的除尘器的限制，三金属添加剂可以将未完全燃烧物排放量限制在很少数量（3%氧，为 50-100mg/Nm³）。

使用本发明的三金属添加剂可以在固体未完全燃烧物排放和氮氧化物排放之间达到更好的平衡。

燃烧装置的工作效率由于下列因素得以改善：

—减少过量空气，因此在所述燃烧过程中产生的氮氧化物得以减少；

—通过减少固体未完全燃烧物来降低烟气损失；

—减少交换表面的污垢。

再有，通过减少通刷和清扫烟囱的次数和排放比如被除尘器捕获的烟臭也将减少经营费用。

说明书附图

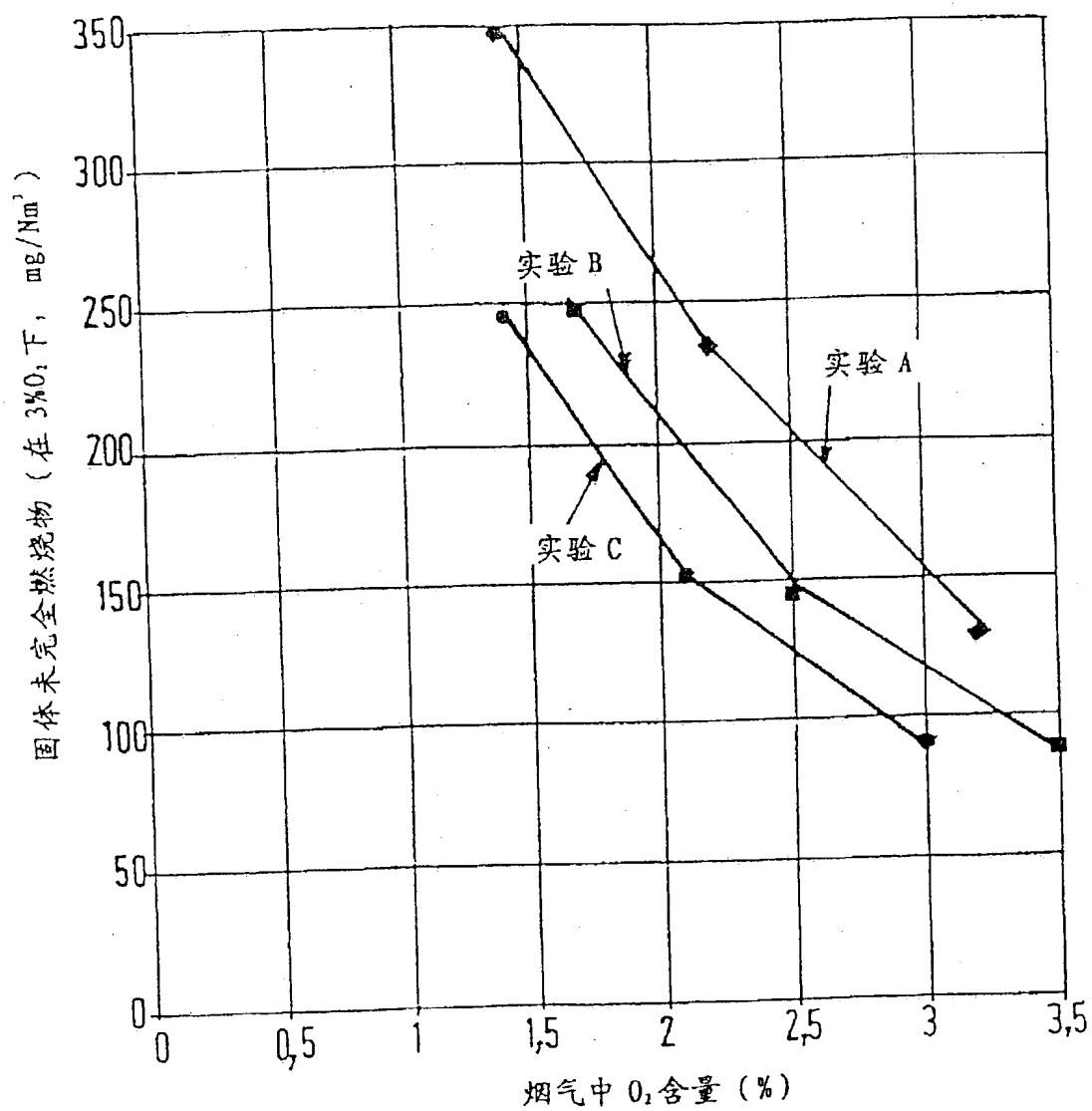


图 1

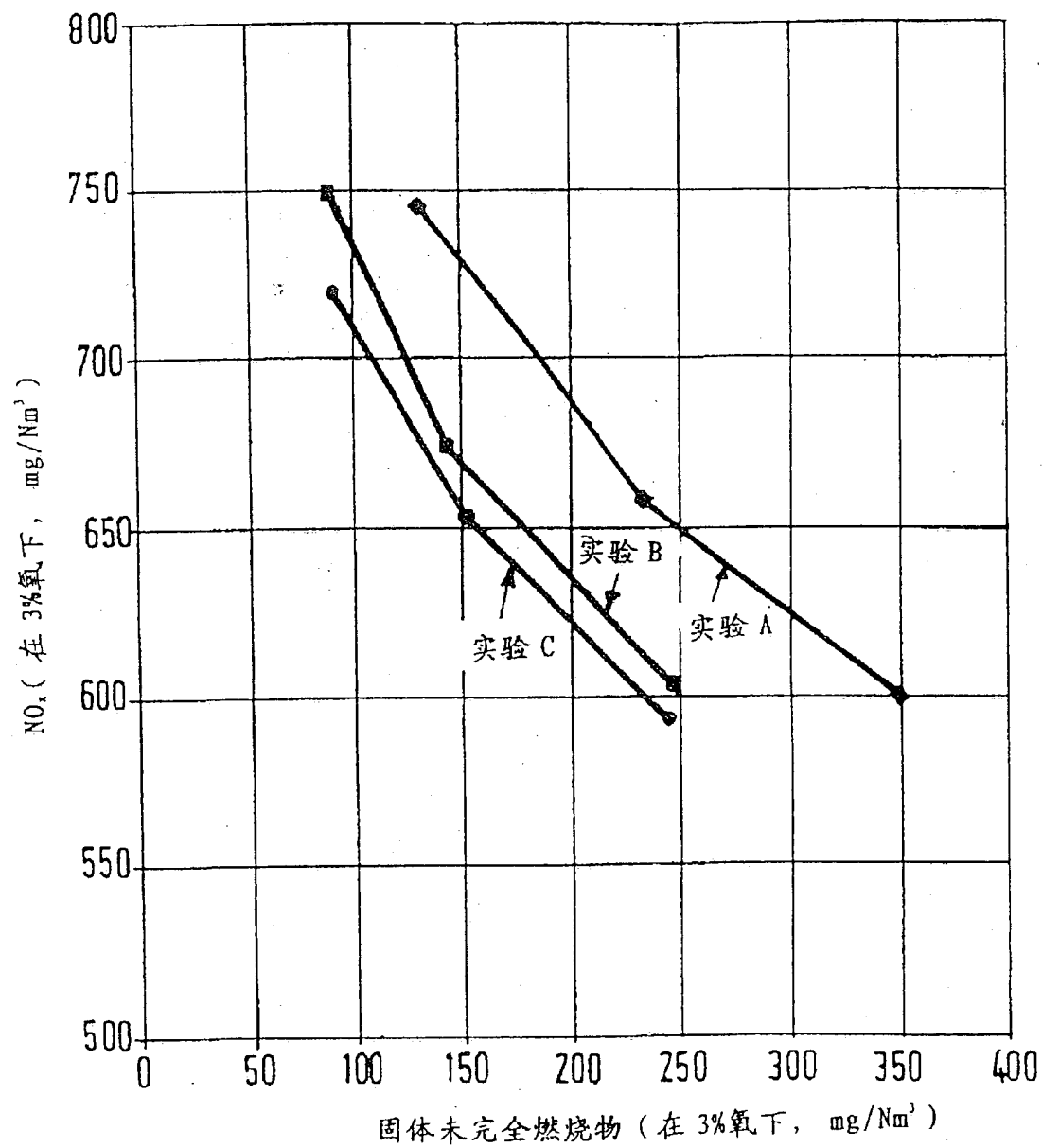


图 2